

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Februar 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/018128 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 67/02 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008341 (82) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. August 2005 (02.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10 2004 038 976.4 10. August 2004 (10.08.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EIPPER, Andreas [DE/DE]; Von Sturmfeiderstr. 30a, 67067 Ludwigshafen (DE). BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). WEISS, Carsten [DE/DE]; Leuschnerstrasse 42, 67063 Ludwigshafen (DE). STUMBE, Jean-Francois [FR/FR]; 10, rue de Gresswiller, F-67200 Strasbourg (FR).

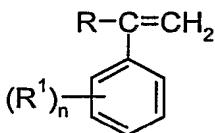
(74) Anwalt: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(76) Veröffentlichung: mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLOWABLE POLYESTER MOLDING COMPOUNDS COMPRISING ASA/ABS AND SAN

(54) Bezeichnung: FLEISSFÄHIGE POLYESTERFORMMASSEN MIT ASA/ABS UND SAN



(i)

(57) Abstract: Thermoplastic molding compounds comprising: A) 10 to 98.99 % by weight of at least one thermoplastic polyester, B) 0.01 to 50 % by weight of B1) at least one highly branched or hyperbranched polycarbonate having an OH number ranging from 1 to 600 mg KOH/g of the polycarbonate (according to DIN 53240, part 2), or B2) at least one highly branched or hyperbranched type A_xB_y polyester, wherein x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or the mixtures thereof, C) 1 to 60 % by weight of at least one graft polymer, constituted of: c₁) 20 to 80 % by weight

of a graft base from a rubber-elastic polymer on the basis of alkyl acrylates having 1 to 8 C atoms in the alkyl group and having a glass transition temperature of below 10 °C, c₂) 20 to 80 % by weight of a graft base from c₂₁) 60 to 95 % by weight of styrene or substituted styrenes of the general formula (I), wherein R represents an alkyl group having 1 to 8 C atoms or a hydrogen atom, and R¹ represents an alkyl group having 1 to 8 C atoms, and n is 1, 2 or 3, and c₂₂) 5 to 40 % by weight of at least one unsaturated nitrile, D) 0 to 60 % by weight of a copolymer from: d₁) 60 to 95 % by weight of styrene or substituted styrenes of the general formula (I) or the mixtures thereof, d₂) 5 to 40 % by weight of at least one unsaturated nitrile, E) 0 - 60 % by weight of other additives, whereby the sum of the weight percentages of components A) to E) adds up to 100 %.

WO 2006/018128 A1

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen, enthaltend: A) 10 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, B) 0,01 bis 50 Gew.-% B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), oder B2) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen C) 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymers, aufgebaut aus: c₁) 20 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C c₂) 20 bis 80 Gew.-% einer Ppropfaulage aus: c₂₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (I), worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und c₂₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, D) 0 bis 60 Gew.-% eines Copolymerisats aus: d₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (I) oder deren Mischungen d₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, E) 0 - 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

Fließfähige Polyesterformmassen mit ASA/ABS und SAN

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 10 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,

B) 0,01 bis 50 Gew.-%

10 B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), oder

B2) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1

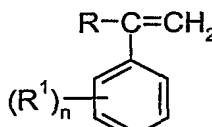
15 oder deren Mischungen

C) 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymerisats, aufgebaut aus

20 c₁) 20 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C

25 c₂) 20 bis 80 Gew.-% einer Ppropfaulage aus

c₂₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

R—C=CH₂
(R¹)_n—

30 worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

c₂₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

D) 0 bis 60 Gew.-% eines Copolymerisats aus

d₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen

d₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

5

E) 0 – 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

10 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, sowie die hierbei erhältlichen Formkörper.

15 Polycarbonate werden üblicherweise aus der Reaktion von Alkoholen mit Phosgen oder aus der Umesterung von Alkoholen oder Phenolen mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten erhalten. Technisch bedeutend sind aromatische Polycarbonate, die zum Beispiel aus Bisphenolen hergestellt werden, aliphatische Polycarbonate spielen vom Marktvolume her gesehen bisher eine untergeordnete Rolle. Siehe dazu auch Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Bd. 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl-Hanser-Verlag, München 1992, Seiten 118 - 119.

20 Die beschriebenen aliphatischen Polycarbonate sind in der Regel linear oder aber mit einem geringen Verzweigungsgrad aufgebaut. So beschreibt die US 3,305,605 die Verwendung fester linearer Polycarbonate mit einer Molmasse oberhalb 15000 Da als Weichmacher für Polyvinylpolymere.

25 Zur Verbesserung der Fließfähigkeit werden üblicherweise zu Thermoplasten niedermolekulare Additive zugegeben. Die Wirkung derartiger Additive ist jedoch stark beschränkt, da z.B. die Abnahme der mechanischen Eigenschaften bei Erhöhung der Zugabemenge des Additivs nicht mehr tolerierbar ist.

Definiert aufgebaute, hochfunktionelle Polycarbonate sind erst seit kurzer Zeit bekannt.

30 S. P. Rannard und N. J. Davis, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11729, beschreiben die Herstellung von perfekt verzweigten dendrimeren Polycarbonaten durch Reaktion von Carbonylbisimidazol als Phosgen-analoger Verbindung mit Bis-hydroxyethylamino-2-propanol. Synthesen zu perfekten Dendrimeren sind vielstufig, daher kostenintensiv und für die Übertragung in einen industriellen Maßstab eher ungeeignet.

40 D.H. Bolton und K. L. Wooley, Macromolecules 1997, 30, 1890, beschreiben die Herstellung von hochmolekularen, sehr starren hyperverzweigten aromatischen Polycar-

bonaten durch Umsetzung von 1,1,1-Tris(4'-hydroxy)phenylethan mit Carbonylbisimidazol.

Hyperverzweigte Polycarbonate lassen sich auch gemäß WO 98/50453 herstellen.

5 Nach dem dort beschriebenen Verfahren werden Triole wiederum mit Carbonylbisimidazol umgesetzt. Es entstehen zunächst Imidazolide, die dann intermolekular zu den Polycarbonaten weiterreagieren. Nach der genannten Methode fallen die Polycarbonate als farblose oder blassgelbe gummiartige Produkte an.

10 Die genannten Synthesen zu hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonaten weisen folgende Nachteile auf:

- a) die hyperverzweigten Produkte sind entweder hochschmelzend oder aber gummiartig, dadurch wird eine spätere Verarbeitbarkeit deutlich eingeschränkt.

15 b) während der Reaktion freiwerdendes Imidazol muß aufwändig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

c) die Reaktionsprodukte enthalten immer terminale Imidazolid-Gruppen. Diese Gruppen sind labil und müssen über einen Folgeschritt z.B. in Hydroxylgruppen umgewandelt werden.

20 d) Carbonyldiimidazol ist eine vergleichsweise teure Chemikalie, die die Einsatzstoffkosten stark erhöht.

Zur Verbesserung der Fließfähigkeit werden üblicherweise zu teilkristallinen Thermoplasten niedermolekulare Additive zugegeben. Die Wirkung derartiger Additive ist jedoch stark beschränkt, da z.B. die Abnahme der mechanischen Eigenschaften ab einer bestimmten Zugabemenge des Additivs nicht mehr tolerierbar ist.

Aus der WO-97/45474 sind Thermoplastzusammensetzungen bekannt, welche dendrimere Polyester als AB_2 -Molekül in einem Polyester enthalten. Hierbei reagiert 30 ein mehrfunktioneller Alkohol als Kernmolekül mit Dimethylpropionsäure als AB_2 -Molekül zu einem dendrimeren Polyester. Dieser enthält nur OH-Funktionalitäten am Ende der Kette. Nachteilig an diesen Mischungen ist die hohe Glastemperatur der dendrimeren Polyester, die vergleichsweise aufwändige Herstellung und vor allem die schlechte Löslichkeit der Dendrimere in der Polyestermatrix.

35 Gemäß der Lehre der DE-A 101 32 928 führt die Einarbeitung derartiger Verzweiger mittels Konfektionierung und Nachkondensation in fester Phase zu einer Verbesserung der Mechanik (Molekulargewichtsaufbau). Nachteilig an der beschriebenen Verfahrensvariante ist die lange Herstellzeit sowie bereits oben aufgeführten nachteiligen 40 Eigenschaften.

In den DE 102004 005652.8 und DE 102004 005657.9 wurden bereits neue Additive zur Fließverbesserung für Polyester vorgeschlagen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Polyesterformmassen 5 zur Verfügung zu stellen, welche eine gute Fließfähigkeit und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

10 Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 98,99, bevorzugt 30 bis 97,99 und insbesondere 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, welcher verschieden von B) ist.

15 Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

20 Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, 25 i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

30 Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 35 Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol 40 oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis 5 zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem 10 Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylengruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der 15 DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylengruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylen- 20 terephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls 25 in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei 30 der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach 35 der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat 40 vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auf trennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das

Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

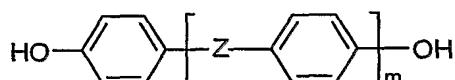
5 Sowohl granulierte als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 10 mm, vorzugsweise kleiner 8 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchte-10 gehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise <0,2 %, insbesondere <0,05 %.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

15 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mi- schungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

20 20 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein 25 Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

30 Dihydroxydiphenyl,
 Di-(hydroxyphenyl)alkan,
 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
 Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
 35 Di-(hydroxyphenyl)ether,
 Di-(hydroxyphenyl)keton,
 di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
 α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
 Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol

Resorcin und
Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

5

4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 α, α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
10 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
15 2,2-Di-(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
3,4'-Dihydroxybenzophenon,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

20

oder deren Mischungen bevorzugt.

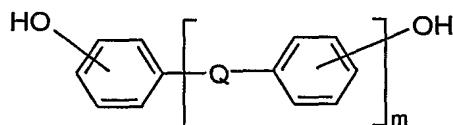
Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis

25

98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in
30 der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate verstanden werden. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis
35 von Diphenolen der allgemeinen Formel



worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder

-SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

5

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Di-hydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

15

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

20

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

25

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem

Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosioxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

35

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß

DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl,

3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbruchern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der

5 Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

10 Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

15 Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

20 Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 und insbesondere 0,7 bis 10 Gew.-%, B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates, mit einer OH-Zahl von 1 bis 600, vorzugsweise 10 bis 550 und insbesondere von 50 bis 550 mgKOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2) oder mindestens eines hyperverzweigten Polyesters als Komponente B2) oder deren Mischungen wie nachstehend erläutert.

25 Unter hyperverzweigten Polycarbonaten B1) werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonatgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

30 Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99.9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, daß der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., *Acta Polym.* 1997, 48, 30 und ist definiert als

5
$$DB = \frac{T+Z}{T+Z+L} \times 100\%,$$

10 (wobei T die mittlere Anzahl der terminalen Monomereinheiten, Z die mittlere Anzahl der verzweigten Monomereinheiten und L die mittlere Anzahl der linearen Monomer-15 einheiten in den Makromolekülen der jeweiligen Stoffe bedeuten).

Vorzugsweise weist die Komponente B1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 15

10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt insbesondere von -80°C bis +140, vorzugsweise von -60 bis 120°C (gemäß DSC, DIN 53765).

20 Insbesondere beträgt die Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000, insbesondere von 100 bis 150000 und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100000.

25 Die Komponente B1) ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

30 a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel $RO[(CO)]_nOR$ mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatisch oder aromatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensations-

35 produkten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voreinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder

40 ab) Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (B) unter Chlorwasserstoffeliminierung

45 sowie

b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionalen, hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonat,

wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.

Als Ausgangsmaterial kann Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen eingesetzt werden, wobei organische Carbonate bevorzugt sind.

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (A) der allgemeinen Formel $RO(CO)_nOR$ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, oder um einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest.

Insbesondere werden einfache Carbonate der Formel $RO(CO)_nOR$ eingesetzt; n beträgt vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

Dialkyl- oder Diarylcarbonate können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO_x hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische, aromatisch/aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylenkarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dityllylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat.

Beispiele für Carbonate, bei denen n größer 1 ist, umfassen Dialkyldicarbonate, wie Di(-t-butyl)dicarbonat oder Dialkyltricarbonate wie Di(-t-butyltricarbonat).

Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

5 Die organischen Carbonate werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylopropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine, Bis(trimethylopropan), Tris(hydroxymethyl)isocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Phloroglucinol, Trihydroxytoluol, Trihydroxydimethylbenzol, Phloroglucide, Hexahydroxybenzol, 1,3,5-Benzoltrimethanol, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)ethan, Bis(trimethylopropan) oder Zucker, wie zum Beispiel Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylopropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

Diese mehrfunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (B') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, 1,1'-Bis(4-Hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxyphenyl, Bis(4-Bis(hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon, Bis(hydroxymethyl)benzol, Bis(hydroxymethyl)toluol, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan, Dihydroxybenzophenon, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische, Polytetrahydrofuran, Polycaprolacton oder Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren.

Die Diale dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates. Falls difunktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alkoholen B') zu den mindestens trifunktionellen Alkoholen (B) vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfalle beträgt die Menge des oder der Alkohole (B') 0 bis 50 mol-% bezüglich der Gesamtmenge aller

Alkohole (B) und (B') zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 45 mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 35 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 30 mol-%.

Die Reaktion von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit dem Alkohol oder Alkohol-
5 gemisch erfolgt in der Regel unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, die Reaktion der Carbonate mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonat erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hochfunktionellen hochver-
zweigten Polycarbonate sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in ver-
schiedenen Lösemitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol,
Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat,
15 Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Di-
methylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Pro-
dukt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden,
20 end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr
bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Grup-
pen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht be-
schränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen uner-
25 wünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslich-
keit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung wei-
sen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevor-
zuft nicht mehr als 100 end oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

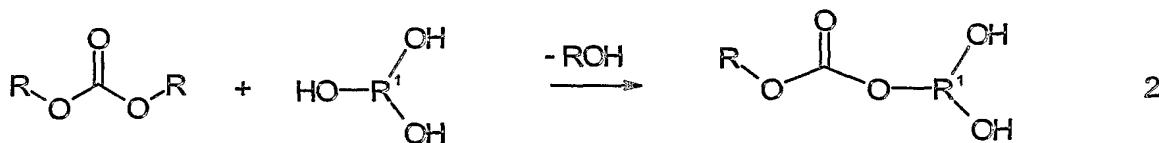
30 Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate B1) ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu Phosgen oder Carbo-
nat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im weite-
ren Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe oder
35 Carbamoylgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als
eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kon-
densationsproduktes (K) aus einem Carbonat (A) und einem Di- oder Polyalkohol (B)
ergibt dabei die Anordnung XY_n oder Y_nX , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine
Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwi-
40 schen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe,
die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im folgenden generell „fokale Gruppe“
genannt.

Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.



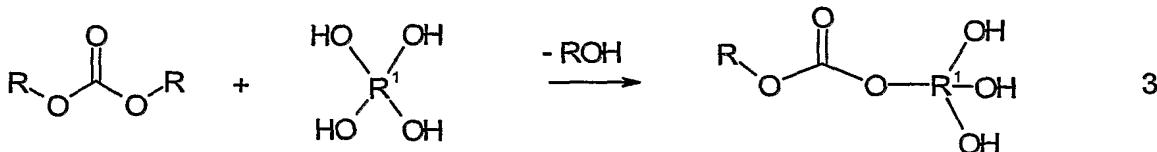
Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY₂, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

10



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY₃, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

15



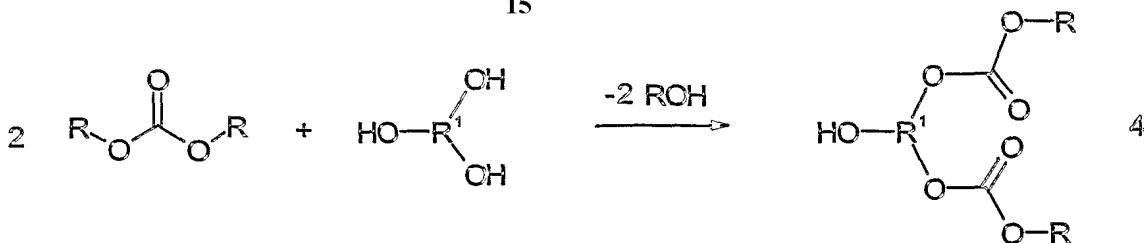
In den Formeln 1 bis 3 hat R die eingangs definierte Bedeutung und R' steht für einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

20

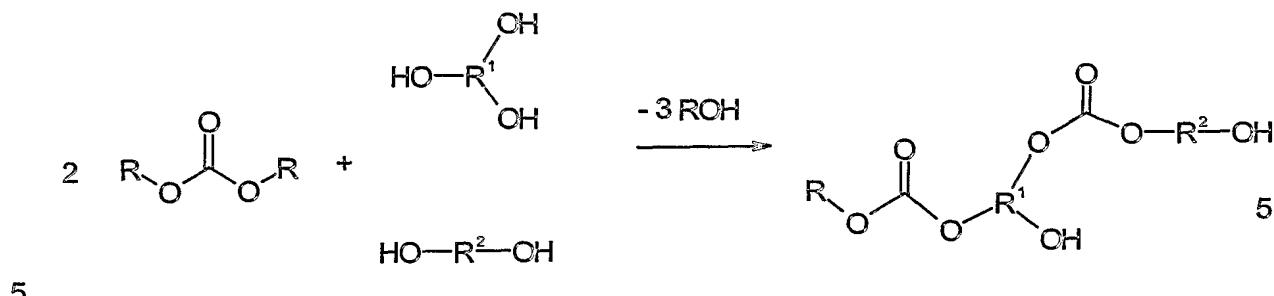
Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X₂Y, fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der Formel 4 haben R und R' die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.

25

15



Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarbonat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispielweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel ein Moleköl des Typs XY_2 , fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.



In Formel 5 bedeutet R^2 einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und R^1 sind wie vorstehend beschrieben definiert.

Es können auch mehrere Kondensationsprodukte (K) zur Synthese eingesetzt werden.

10 Hierbei können einerseits mehrere Alkohole beziehungsweise mehrere Carbonate eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich durch die Wahl des Verhältnisses der eingesetzten Alkohole und der Carbonate bzw. der Phosgene Mischungen verschiedener Kondensationsprodukte unterschiedlicher Struktur erhalten. Dies sei am Beispiel der Umsetzung eines Carbonates mit einem dreiwertigen Alkohol beispielhaft erläutert. Setzt 15 man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 1:1 ein, wie in (II) dargestellt, so erhält man ein Moleköl XY_2 . Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 2:1 ein, wie in (IV) dargestellt, so erhält man ein Moleköl X_2Y . Bei einem Verhältnis zwischen 1:1 und 2:1 erhält man eine Mischung von Molekülen XY_2 und X_2Y .

20 Die beispielhaft in den Formeln 1 – 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von hochfunktionalen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensationsprodukt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei 25 60 bis 160°C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylool, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei verminderter Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.

5

Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenswert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140°C freisetzen.

10 Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die zum Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.

15

20 Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat, Titanetetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt.

25 Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.

30 Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.

35 Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.

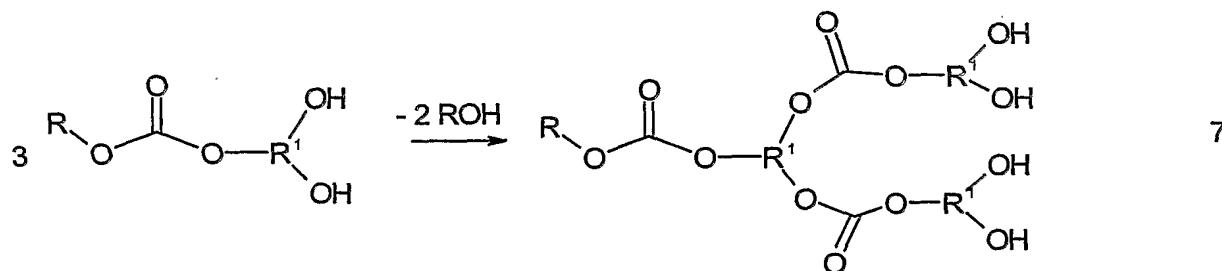
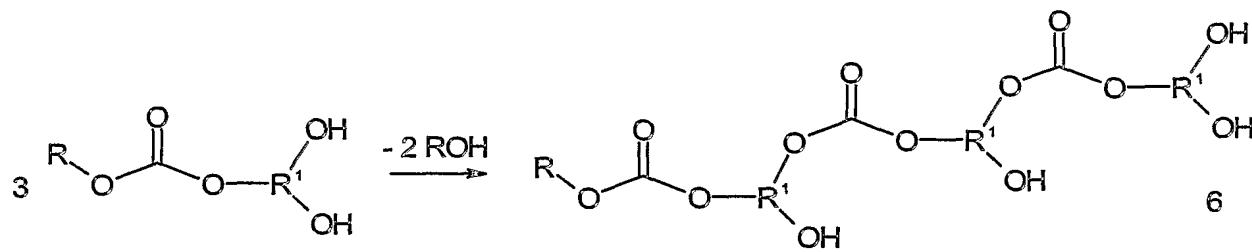
40 Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, daß aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Car-

bonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.

5

Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (K) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.

10



In Formel 6 und 7 sind R und R' wie vorstehend definiert.

Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene 15 Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.

Weiterhin kann man den Katalysator deaktivieren, bei basischen z.B. durch Zugabe 20 von Lewissäuren oder Protonensäuren.

In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschten Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein 25 Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di-

oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

5

Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polycarbonate erfolgt zu meist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar, in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

10

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt gestript, das heißt, von niedermolekularen, flüchtigen Verbindungen befreit. Dazu kann nach Erreichen des gewünschten Umsatzgrades der Katalysator optional deaktiviert und die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile, z.B. Monoalkohole, Phenole, Carbonate, Chlorwas serstoff oder leichtflüchtige oligomere oder cyclische Verbindungen destillativ, gegebenenfalls unter Einleitung eines Gases, vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Luft, gegebenenfalls bei verminderter Druck, entfernt werden.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polycarbonate neben den bereits durch die Reaktion erhaltenen funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d.h. nach Beendigung der eigentlichen Polykondensation erfolgen.

30

Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten von den Carbonat-oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

35

Derartige Effekte lassen sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen während der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen, Carbonatgruppen oder Carbamoylgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate von Carbonsäuren, Derivate von Sulfonsäuren, Derivate von Phosphonsäuren, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifikation mittels Carbamat-Gruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniums.

niaks, 4-Hydroxy-piperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanol-amin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylen-diamin, Propylenediamin, Hexamethylenediamin oder Isophorondiamin verwenden.

5

Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktionalen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Polycarbonate.

15

Durch Zugabe von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, z.B. Terephthalsäure-dimethylester oder Tricarbonsäureester lassen sich Estergruppen erzeugen.

20

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hoch- oder hyperverzweigte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt (Schritt c)) mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonat-Gruppen oder Carbamoylgruppen des Polycarbonates reagieren kann, umsetzt.

25

Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle, hoch oder hyperverzweigte Polycarbonate können zum Beispiel durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polycarbonate durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.

30

Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle Polycarbonate auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

35

Ein großer Vorteil des Verfahrens liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu einem Kondensationsprodukt (K) oder Polykondensationsprodukt (P) als auch die Reaktion von (K) oder (P) zu Polycarbonaten mit anderen funktionellen Gruppen oder Elementen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

40

Als Komponente B2) können die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens eines hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y , enthalten, wobei

x mindestens 1,1 vorzugsweise mindestens 1,3, insbesondere mindestens 2
y mindestens 2,1, vorzugsweise mindestens 2,5, insbesondere mindestens 3

beträgt.

5

Selbstverständlich können als Einheiten A bzw. B auch Mischungen eingesetzt werden.

Unter einem Polyester des Typs A_xB_y versteht man ein Kondensat, das sich aus einem
10 x-funktionellen Molekül A und einem y-funktionellen Molekül B aufbaut. Beispielsweise
sei genannt ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A (x = 2) und Glycerin als Mole-
kül B (y = 3).

Unter hyperverzweigten Polyestern B2) werden im Rahmen dieser Erfindung unver-
15 netzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl
strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite aus-
gehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher
Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear,
20 mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden
Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrime-
ren- und hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952,
74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ver-
25 standen, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittle-
re Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Mole-
kül, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.
Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden,
30 daß der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Bran-
ching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

Die Komponente B2) weist vorzugsweise ein M_n von 300 bis 30 000, insbesondere von
400 bis 25000 und ganz besonders von 500 bis 20000 g/mol auf, bestimmt mittels
GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid.

35

Vorzugsweise weist B2) eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbe-
sondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt
eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2
bis 500 mg KOH/g Polyester.

40

Die T_g beträgt vorzugsweise von -50°C bis 140°C und insbesondere von -50 bis 100°C
(mittels DSC, nach DIN 53765).

Insbesondere solche Komponenten B2) sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

5 Insbesondere durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren ist die erfindungsgemäße Komponente B2) erhältlich, u.z. indem man

(a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

10 oder

(b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

15 in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators oder eines Enzyms umsetzt. Die Umsetzung im Lösungsmittel ist die bevorzugte Herstellmethode.

20 Hochfunktionelle hyperverzweigte Polyester B2) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

25 Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan-a,w-dicarbonsäure, Dodecan-a,w-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,

30 wobei die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

35 C₁-C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

40 C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethylen oder

5 C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl,
2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und
9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt
Phenyl.

10 Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methyl-
malonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure,
2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

15 Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch
ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromati-
sche Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthal-
säure.

Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter
einsetzen.

20 Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten ein-
setzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

25 - die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entspre-
chenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie bei-
30 spielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-
Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,
- ferner Mono- und Divinylester sowie
35 - gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

40 Im Rahmen der bevorzugten Herstellung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer
Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es
möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Di-
carbonsäuren einzusetzen.

Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

- 5 Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pantan-1,2,5-triol, n-Pantan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Tri-methylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.
- 10
- 15

Nach Variante (b) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetra-

- 15 carbonsäure sowie Mellitsäure.

Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

- 20 Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alko-holen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pantanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester
- 25
- 30 - sowie gemischte Methylethylester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer ver-schiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um Komponente B2) zu erhalten.

Als Diole für Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-

- 40 1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pantan-1,2-diol, Pantan-1,3-diol, Pantan-1,4-diol, Pantan-1,5-diol, Pantan-2,3-diol, Pantan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol 1,7-Heptandiol, 1,8-

Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiols, Cyclohexandiols, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylen-glykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und n = 4 bis 25 beträgt. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylen glykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Die Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im A_x By-Polyester bei den Varianten (a) und (b) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.

Die nach Variante (a) des Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen OH-Gruppen induzieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit der Fall.

Die nach Variante (a) umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweisen.

Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursachen beruhen.

Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um ein Triol handeln, welches primäre und sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (a) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (b) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von mono- oder Dicarbonsäuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Be-

sonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind als Lösemittel in Abwesenheit von sauren Katalysatoren ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyl-ethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangs-
10 materialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Man kann auch Überschüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das 1,01- bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft,
15 weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens kann man in Gegen-
20 wart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Moleku-
larsieb 4Å, MgSO₄ und Na₂SO₄. Man kann auch während der Reaktion weiteres Was-
ser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Was-
ser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes
25 Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider ein-
setzen.

Man kann das Verfahren in Abwesenheit von sauren Katalysatoren durchführen. Vor-
zugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen
30 oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen,
metallorganischen oder organischen Katalysatoren.

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind be-
spieleweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure,
35 Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures
Aluminumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der
allgemeinen Formel Al(OR)₃ und Titanate der allgemeinen Formel Ti(OR)₄ als saure
anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder ver-
schieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus

40

C₁-C₁₀-Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-
Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Di-

methylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

5 C_3 - C_{12} -Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

Bevorzugt sind die Reste R in $Al(OR)_3$ bzw. $Ti(OR)_4$ jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

10 Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R_2SnO , wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist, oder Di-n-butylzinnlaurat.

15 Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

25 Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

30 Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 60 bis 200°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 130 bis 180, insbesondere bis 150°C oder darunter. Besonders bevorzugt sind maximale Temperaturen bis 145°C, ganz besonders bevorzugt bis 135°C.

45 Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich unkritisch. Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 10 bis

500 mbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem 5 Druck arbeiten, beispielsweise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 10 Minuten bis 25 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden und besonders bevorzugt eine bis 8 Stunden. 10

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyster leicht isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei verminderterem Druck durchführt. Weitere 15 gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Weiterhin kann die Komponente B2) in Gegenwart von Enzymen oder Zersetzungspprodukten von Enzymen hergestellt werden (gemäß DE-A 101 63163). Es gehören die 20 erfindungsgemäß umgesetzten Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas spp.*, *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus spp.* und *Bacillus thermoglucosidasius*. 25 30 Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, 35 beispielsweise aus Kurt Faber, „Biotransformations in organic chemistry“, 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 „Immobilization“ Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

40 Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10 000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken oberhalb von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 5 Tage und besonders bevorzugt 8 Stunden bis 4 Tage.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei verminderterem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyester, zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus. Zur Definition von hyperverzweigten Polymeren siehe auch: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8. Unter "hochfunktionell hyperverzweigt" wird im Zusammenhang mit der

vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of branching), das heißt die mittlere Anzahl von dendritischen Verknüpfungen plus die mittlere Anzahl von Endgruppen pro Molekül 10 – 99,9 %, bevorzugt 20 – 99 %, besonders bevorzugt 30 – 90 % beträgt (siehe dazu H. Frey et al. *Acta Polym.* 1997, 48, 5 30).

Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht M_w von 500 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1000 bis 19 000. Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 10 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10. Sie sind üblicherweise gut löslich, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.

15 Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sind carboxy-terminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert.

20 Die Verhältnisse der Komponenten B1) zu B2) betragen vorzugsweise von 1 : 20 bis 20 : 1, insbesondere von 1 : 15 bis 15 : 1 und ganz besonders von 1 : 5 bis 5 : 1, wenn diese in Mischung eingesetzt werden.

Bei den eingesetzten hyperverzweigten Polycarbonaten B1) / Polyestern B2) handelt 25 es sich um Partikel mit einer Größe von 20 – 500 nm. Diese Nanopartikel liegen im Polymerblend fein verteilt vor, die Größe der Partikel im Compound beträgt von 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 – 300 nm.

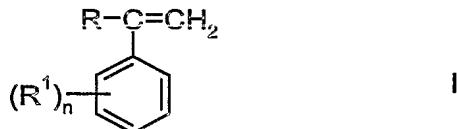
Derartige Compounds sind im Handel als Ultradur ® high speed erhältlich.

30 Ein oder eine Mischung unterschiedlicher Ppropfcopolymerisate werden als Komponente C) in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, eingesetzt. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten von 2 bis 50, besonders bevorzugt von 3 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Ppropfcopolymerisates C, welches verschieden von kautschukelastischen Polymerisaten E) ist.

35 Die Ppropfpolymerisate C sind aufgebaut aus

40 c₁) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C

- c₂) 20 bis 80 Gew.- %, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Ppropfaulage aus
- c₂₁) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



10 worin R einen C₁– bis C₈–Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, oder Wasserstoff bedeutet und R¹ einen C₁– bis C₈–Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

c₂₂) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

15 Für die Ppropfgrundlage c_1 kommen Polymerisate in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb 10°C , vorzugsweise unterhalb von 0°C , besonders bevorzugt unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z.B. Elastomere auf der Basis von C_1 – bis C_8 –Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können.

20 Bevorzugt sind Pfropfarundlagen c_1 , die aufgebaut sind aus

c₁₁) 70 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 99 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethyl-hexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat

c₁₂) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischungen

c₁₃) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder tri-funktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.

35 Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren c₁₃) eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind bei-

spielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135).

5

Diese Art von Ppropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

Von den Ppropfauflagen c_2 sind diejenigen bevorzugt, in denen c_{21} Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen und bei c_{22} Acrylnitril oder Methacrylnitril bedeutet. Als bevorzugte Monomerengemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder α -Methylstyrol und Acrylnitril eingesetzt. Die Ppropfauflagen sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten c_{21} und c_{22} .

10 Die Ppropfgrundlage c_1 der Ppropfpolymerisate C), die aus den Komponenten c_{11} , gegebenenfalls c_{12} , und c_{13} aufgebaut ist, wird auch als ASA-Kautschuk bezeichnet. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 3414 118 beschrieben.

15 Die Herstellung der Ppropfpolymerisate C kann beispielsweise nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

20 Der Aufbau der Ppropfauflage (Ppropfhülle) der Ppropfpolymerisate kann ein- oder zweistufig erfolgen.

25 Im Falle des einstufigen Aufbaus der Ppropfhülle wird ein Gemisch der Monomeren c_{21} und c_{22} in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich 95:5 bis 50:50, vorzugsweise von 90:10 bis 65:35 in Gegenwart des Elastomeren c_1 , in an sich bekannter Weise (vgl. z.B. DE-OS 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

30 Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Ppropfhülle c_2 macht die 1. Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf c_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur Styrol oder substituierte Styrole oder deren Mischungen (c_{21}) verwendet.

35 Die 2. Stufe der Ppropfhülle macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf c_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den Monomeren c_{21} und den Nitrilen c_{22} im Gewichtsverhältnis c_{21}/c_{22} von im allgemeinen 90:10 bis 60:40, insbesondere 80:20 bis 70:30 angewendet.

40

Die Bedingungen der Ppropfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, dass Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-OS 2826925 beschrieben.

5 Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Ppropfpolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

10 Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z.B. durch Agglomeration, vergrößert, so dass der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Ppropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm im Gewichtsverhältnis 70:30 bis 30:70 eingesetzt.

20 Der chemische Aufbau der beiden Ppropfpolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Ppropfpolymerisates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

25 Mischungen aus den Komponenten, wobei letztere ein grob- und feinteiliges Ppropfpolymerisat aufweisen, sind z.B. in der De-OS 36 15 607 beschrieben. Mischungen aus den Komponenten, wobei letztere eine zweistufige Ppropfhülle aufweist, sind aus EP-A 111 260 bekannt.

30 Als Komponente D können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, mindestens eines Copolymerisates auf der Basis von Styrol oder substituierten Styrolen und ungesättigten Nitrilen. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente D in Anteilen von 1 bis 45, insbesondere von 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E.

35 Die Copolymerisate D sind erfindungsgemäß aus

d₁) 60 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

40 d₂) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

aufgebaut.

Die Copolymerisate D sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate D sind solche aus Styrol und Acrylnitril, aus α -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymeren gleichzeitig eingesetzt werden.

Die Copolmerisate D sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massopolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.- % weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche verschieden von B) sind.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids 20 gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, 25 Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind 30 n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethyldiamin, Propyldiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei 35 Ethyldiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamin-distearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetraestearat.

40 Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

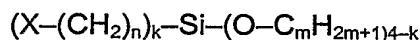
Weitere übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet), welche verschieden von C) sind.

- 5 Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.
- 10 Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.
- 15 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe E) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glas- kugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesium- carbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.
- 20 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.
- 25 Mischungen von Glasfasern E) mit Komponente B) im Verhältnis von 1 : 100 bis 1 : 2 und bevorzugt von 1 : 10 bis 1 : 3 sind insbesondere bevorzugt.

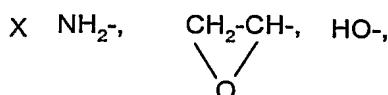
Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

30

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



- 35 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



- n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
- m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden 5 Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf E) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

10

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

15

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

20

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talcum und Kreide genannt.

25

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

30

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

35

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

40

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

5 Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. 10 Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

15 Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

20 Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomeren. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) 25 beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen 30 lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyester-Schmelze erzielen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) sowie gegebenenfalls C)/D)/E mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des

5 Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Fließfähigkeit bei gleichzeitig guter Mechanik aus.

10 Insbesondere ist die Verarbeitung der einzelnen Komponenten (ohne Verklumpung oder Verbackung) problemlos und in kurzen Zykluszeiten möglich, so dass insbesondere dünnwändige Bauteile als Anwendung in Frage kommen.

15 Der Einsatz für einen fließverbesserten Polyester ist in nahezu sämtlichen Spritzgussanwendungen denkbar. Die Fließverbesserung ermöglicht eine niedrigere Schmelztemperatur und kann somit zu einer deutlichen Absenkung der gesamten Zykluszeit des Spritzgussprozesses führen (Absenkung der Herstellkosten eines Spritzgussteiles!). Des weiteren sind niedrigere Einspritzdrücke während der Verarbeitung notwendig, so dass eine geringere Gesamtschließkraft am Spritzgusswerkzeug 20 benötigt wird (niedrigere Investitionskosten bei der Spritzgussmaschine).

25 Neben den Verbesserungen des Spritzgussprozesses kann die Absenkung der Schmelzeviskosität zu deutlichen Vorteilen bei der eigentlichen Bauteilgestaltung führen. So können dünnwandige Anwendungen, die z.B. bisher mit gefüllten Polyester-Typen nicht realisierbar waren, über Spritzguss hergestellt werden. Analog hierzu ist bei bestehenden Applikationen durch den Einsatz verstärkter aber leichter fließender Polyester-Typen eine Reduzierung der Wandstärken und somit eine Reduzierung der Teilegewichte denkbar.

30 Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen als Hecker, Schalter, Gehäuseteile, Gehäusedeckel, Scheinwerferhintergrund (Bezel), Brausenkopf, Armaturen, Bügeleisen, Drehschalter, Herdknöpfe, Friteusendeckel, Türgriffe, (Rück-)spiegelgehäuse, (Heck-)scheibenwischer, Lichtwellenleiterummantelungen.

35 Im E/E-Bereich können mit dem fließverbesserten Polyester Stecker, Steckerteile, Steckverbinder, Kabelbaumkomponenten, Schaltungsträger, Schaltungsträgerkomponenten, dreidimensional spritzgegossene Schaltungsträger, elektrische Verbindungs-elemente, mechatronische Komponenten oder optoelektronische Bauelemente hergestellt werden.

Im Auto-Innenraum ist eine Verwendung für Armaturentafeln, Lenkstockschanter, Sitzteile, Kopfstützen, Mittelkonsolen, Getriebe-Komponenten und Tür-module, im Auto-Außenraum für Türgriffe, Frontscheinwerferkomponenten, Außenspiegelkomponenten, Scheibenwischerkomponenten, Scheibenwischerschutzgehäuse, Ziergitter, Dachreling, 5 Schiebedachrahmen sowie Karosserieaußenteile möglich.

Für den Küchen- und Haushaltsbereich ist der Einsatz des fließverbesserten Polyester zur Herstellung von Komponenten für Küchengeräte, wie z.B. Friteusen, Bügeleisen, Knöpfe, sowie Anwendungen im Garten-Freizeitbereich, z.B. Komponenten für Bewässerungssysteme oder Gartengeräte möglich. 10

Im Bereich der Medizintechnik können Inhalatorengehäuse, und deren Komponenten durch fließverbesserte Polyester einfacher realisiert werden.

15 Durch Transmissionselektronenmikroskopie wurde die Morphologie ausgewählter Compounds untersucht. Es zeigt sich eine gute Dispergierung der Partikel im Blend. Es wurden Partikelgrößen von 20 bis 500 nm beobachtet.

Beispiele

20

Komponente A/1:

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g und einem Carboxylengruppengehalt von 34 mva/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C.

25

Komponente A/2:

Polyethylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 74,5 ml/g

Herstellvorschrift für die Polycarbonate B)

30

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurde gemäß Tabelle 1 der mehrfunktionelle Alkohol äquimolar mit Diethylcarbonat gemischt und 250 ppm Katalysator (bezogen auf die Menge an Alkohol) zugegeben. Die Mischung wurde anschließend unter Röhren auf 100°C, bei dem mit * gekennzeichneten Versuch auf 140°C erwärmt, und 2 h bei dieser Temperatur gehürt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Monoalkohols. Nun wurde der Rückflusskühler gegen einen absteigenden Kühler getauscht, Ethanol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf 160°C erhöht. 35 40

Das abdestillierte Ethanol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, ausgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt (siehe Tabelle 1).

5

Die Reaktionsprodukte wurden anschließend per Gelpermeationschromatographie analysiert, Laufmittel war Dimethylacetamid, als Standard wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet.

10 Tabelle 1:

	Alkohol	Katalysator	Destillat Ethanolmenge bez. auf Vollumsatz [mol.-%]	Molekulargewicht M_w/M_n	Visk. 23°C [mPas]	OH-Zahl [mg KOH/g]
B1/1	TMP x 3 EO	K_2CO_3	90	5907/2154	1810	300
B1/2	Gly x 5 EO	K_2CO_3	90	8230/2898	1570	203

TMF \triangleq Trimethylolpropan

EO \triangleq Ethylenoxid

Gly \triangleq Glycerin

15 Komponente B2):

Tabelle 2:

	Monomere	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	OH-Zahl (mg KOH/g)	Säure-Zahl (mg KOH/g)
B 2	Terephthalsäure und Glycerin	900	2390	416	0

20 Herstellung B2:

1589 g (8.19 mol) Terephthalsäuredimethylester und 628 g (6.83 mol) Glycerin wurden in einem 5-l-Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 4.4 g Di-n-Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als Fascat® 4201, und erhitzte mit

25 Hilfe eines Ölbad auf eine Innentemperatur von 140°C. Man legte einen verminderten Druck von 50 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 34 Stunden bei der genannten Temperatur und den

genannten Druck gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, man erhielt 1750 g hyperverzweigten Polyester als klare, sehr viskose Flüssigkeit. Die

30 analytischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Komponente C):
Ein Ppropfpolymerisat mit einem Kern/Schaleverhältnis 60:40; wobei der Kern aus
98 Gew.-% n-Butylacrylat und
2 Gew.-% Dicyclopentadicylacrlyat und
5 die Hülle aus
·75 Gew.-% Styrol
25 Gew.-% Acrylnitril
aufgebaut ist.

10 Komponente D):
SAN-Copolymer aus 67 Gew.-% Stryol und 33 Gew.-% Acrylnitril mit einer VZ von
80 ml/g gemessen bei 23°C als 0,5 gew.-%ige Lösung in DMF gemäß DIN 53726.

Komponente E/1:
15 Glasfasern mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm.

Komponente E/2:
Pentaerythrittetraestearat

20 Herstellung der Formmassen
Die Komponenten A) bis E) wurde auf einem Zweischnellenextruder bei 250 bis
260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung
wurden auf einer Spritzgussmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

25 Das Granulat wurde spritzgegossen in Schulterstäbe nach ISO 527-2 und ein Zugver-
such durchgeführt. Des weiteren wurden Schlagzähigkeit nach ISO 179-2 bestimmt,
Viskosität (Lösungsmittel für PBT nach DIN 53728 Phenol/1,2-Dichlorbenzol (1:1) ISO
1628), MVR (ISO 1133) sowie das Fließverhalten getestet.

30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und die Ergebnisse der Messungen
sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3:

Komponenten	1V	2	3	4	5	6	7
A/1 [Gew.-%]	41,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2
A/2 [Gew.-%]	10	10	10	10	10	10	10
B1/1 [Gew.-%]	-	-	-	-	-	1	2
B1/2 [Gew.-%]	-	-	-	1	2	-	-
B2 [Gew.-%]	-	1	2	-	-	-	-
C [Gew.-%]	9	9	9	9	9	9	9
D [Gew.-%]	9	9	9	9	9	9	9
E/1 [Gew.-%]	30	30	30	30	30	30	30
E/2 [Gew.-%]	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
VZ [g/l]	101	95	91	95,7	85,2	94	88
MVR (275°C; 2,16 kg)	43	87	129	53,7	79	61	108
Mechanik:							
E-Modul [N/mm]	8639	8597	8602	8524	8211	8561	8286
Bruchdehnung [%]	2,4	2,1	1,7	2,4	2,1	2,3	2
Spannung bei Max [N/mm]	100	97	91	-	-	-	-
Charpy-Schlagzähigkeit [kj/m ²]	45	38	33	38	34	37	29
Fließspirale 260°C/80°C 2mm	43	51	59	51	59	53,6	63

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

5 A) 10 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,

10 B) 0,01 bis 50 Gew.-%

15 B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), oder

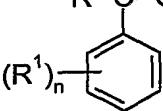
20 B2) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen

25 C) 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymerisats, aufgebaut aus

30 c₁) 20 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C

35 c₂) 20 bis 80 Gew.-% einer Ppropfaulage aus

 c₂₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

R-C=CH₂
(R¹)_n-

 worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

 c₂₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

 D) 0 bis 60 Gew.-% eines Copolymerisats aus

 d₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen

d₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

E) 0 – 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

5 wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

10 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente B1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000 g/mol aufweist.

15 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B1) eine Glasübergangstemperatur T_g von -80°C bis 140°C aufweist.

20 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B1) eine Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000 aufweist.

25 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B2) ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 300 bis 30000 g/mol aufweist.

30 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente B2) eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis 140°C aufweist.

35 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente B2) eine OH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.

40 8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Komponente B2) eine COOH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.

9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 8, in denen die Komponente B2) wenigstens eine OH-Zahl oder COOH-Zahl größer 0 aufweist.

10. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9, in denen das Verhältnis der Komponenten B1) : B2) von 1:20 bis 20: 1 beträgt.

11. Thermoplastischen Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 10, enthaltend

- A) 30 bis 97,99 Gew.-%
- B) 0,01 bis 50 Gew.-%
- C) 1 bis 60 Gew.-%
- 5 D) 1 bis 45 Gew.-%

12. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.

10 13. Fasern, Folien und Formkörper jeglicher Art, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 424 360 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2 June 2004 (2004-06-02) paragraph '0128! - paragraph '0148!; claims; examples	1-13
E	WO 2005/075563 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; EIPPER, ANDREAS; BRUCHMANN, BERND; SCHERZER,) 18 August 2005 (2005-08-18) cited in the application page 23, line 1 - page 24, line 22; claims; examples	1-13
E	WO 2005/075565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; EIPPER, ANDREAS; BRUCHMANN, BERND; SCHERZER,) 18 August 2005 (2005-08-18) cited in the application page 24, line 4 - page 25, line 24; claims; examples	1-13
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2005

Date of mailing of the international search report

06/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitz, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP2005/008341

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/38436 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; WEBER, MARTIN; HECKMANN, WALTER) 31 May 2001 (2001-05-31) the whole document -----	1-13
A	DE 101 36 911 A1 (BUEHLER AG, UZWIL) 20 February 2003 (2003-02-20) claims; examples -----	1-13
A	WO 02/32982 A (AVECIA B.V; AVECIA LIMITED; OVERBEEK, GERARDUS, CORNELIS; TENNEBROEK,) 25 April 2002 (2002-04-25) claims; examples -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/008341

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1424360	A	02-06-2004	DE	10255044 A1		03-06-2004
WO 2005075563	A	18-08-2005	DE	102004005657 A1		25-08-2005
WO 2005075565	A	18-08-2005	DE	102004005652 A1		25-08-2005
WO 0138436	A	31-05-2001	AU	1279001 A		04-06-2001
			DE	19956539 A1		31-05-2001
			EP	1232215 A1		21-08-2002
			US	6894112 B1		17-05-2005
DE 10136911	A1	20-02-2003	NONE			
WO 0232982	A	25-04-2002	AU	9399301 A		29-04-2002
			EP	1337577 A1		27-08-2003
			US	2004030031 A1		12-02-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008341

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L67/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 424 360 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2. Juni 2004 (2004-06-02) Absatz '0128! - Absatz '0148!; Ansprüche; Beispiele	1-13
E	WO 2005/075563 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; EIPPER, ANDREAS; BRUCHMANN, BERND; SCHERZER,) 18. August 2005 (2005-08-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 23, Zeile 1 - Seite 24, Zeile 22; Ansprüche; Beispiele	1-13
E	WO 2005/075565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; EIPPER, ANDREAS; BRUCHMANN, BERND; SCHERZER,) 18. August 2005 (2005-08-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 24, Zeile 4 - Seite 25, Zeile 24; Ansprüche; Beispiele	1-13
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. September 2005

06/10/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-8016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitz, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Altenzeichen
PCT/EP2005/008341

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/38436 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; WEBER, MARTIN; HECKMANN, WALTER) 31. Mai 2001 (2001-05-31) das ganze Dokument -----	1-13
A	DE 101 36 911 A1 (BUEHLER AG, UZWIL) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Ansprüche; Beispiele -----	1-13
A	WO 02/32982 A (AVECIA B.V.; AVECIA LIMITED; OVERBEEK, GERARDUS; CORNELIS; TENNEBROEK,) 25. April 2002 (2002-04-25) Ansprüche; Beispiele -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008341

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1424360	A	02-06-2004	DE	10255044 A1		03-06-2004
WO 2005075563	A	18-08-2005	DE	102004005657 A1		25-08-2005
WO 2005075565	A	18-08-2005	DE	102004005652 A1		25-08-2005
WO 0138436	A	31-05-2001	AU	1279001 A		04-06-2001
			DE	19956539 A1		31-05-2001
			EP	1232215 A1		21-08-2002
			US	6894112 B1		17-05-2005
DE 10136911	A1	20-02-2003	KEINE			
WO 0232982	A	25-04-2002	AU	9399301 A		29-04-2002
			EP	1337577 A1		27-08-2003
			US	2004030031 A1		12-02-2004